Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen.

Thiuramdisulfide. — Phenylsulfurethansulfür.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

MAX TAUSENT

AUS

MADRID.

ACAD
LUDOVICIANA
BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner.
Universitätsbuchhandlung.
1909.

Dekan:
Prof. Dr. Neumann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

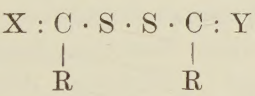
Meinem lieben Vater und dem Andenken
meiner Mutter gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

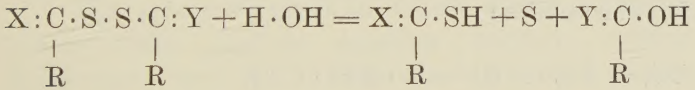
https://archive.org/details/IA41543127_0051

Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen hat Fromm[1]) eine Regel aufgestellt und sie durch Beispiele aus der Literatur wie durch eigene Arbeiten mannigfach belegt. Sie besagt, daß alle Disulfide, in denen die an Schwefel gebundenen Kohlenstoffatome doppelte Bindungen tragen, manchmal schon durch Wasser, stets dagegen durch Alkalien, Ammoniak oder Amine unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerlegt werden.

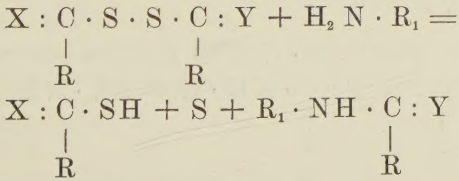
Solche Disulfide entsprechen der allgemeinen Formel:



wobei auch X = Y sein kann, und zerfallen zum Beispiel durch Wasser nach der Gleichung:



oder durch Amine:



[1]) Ann. d. Chem. 348, 144.

Es tritt dabei vielfach der Fall ein, daß die Spaltungsstücke, welche die SH- und OH-Gruppe enthalten, sich für sich wieder unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff oder Wasser zersetzen, oder sich untereinander zu komplizierteren Verbindungen zusammen schließen, wie wir es auch in unserer Arbeit verschiedentlich antreffen werden.

Ferner gilt diese Regel nur für Disulfide, in denen die benachbarten Doppelbindungen in offenen Ketten liegen, im Gegensatz zu solchen, bei denen sie sich in beständigen Ringen befinden, und die ohne Abspaltung elementaren Schwefels zerlegt werden. Für uns kommt indessen nur der erstere Fall in Betracht.

Die Veranlassung zu vorliegender Abhandlung gaben nun zwei Arbeiten J. v. Braun's. In der ersten[1]) oxydiert er ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Aminen mit wässerigem Wasserstoffsuperoxyd und beobachtet als Endprodukt Sulfoharnstoff und Schwefel.

Er erklärt diese Reaktion durch die Oxydation des vorübergehend gebildeten dithiocarbamidsauren Salzes zu einem unbeständigen Disulfid, welches seinerseits wieder unter Sulfoharnstoffabscheidung zerfällt.

Er formuliert dementsprechend seine Reaktion folgendermaßen:

$$CS_2 + 2\,R \cdot NH_2 = R \cdot NH \cdot C(=S) \cdot SH, R \cdot NH_2$$

$$2\,R \cdot NH \cdot C(=S) \cdot SH, R \cdot NH_2 + H_2O_2 =$$

$$R \cdot NH \cdot C(=S) \cdot S \cdot S \cdot C(=S) \cdot NH \cdot R + 2\,R \cdot NH_2 + 2\,H_2O$$

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 2726.

$$\begin{array}{ll} R\cdot NH\cdot C:S & S:C\cdot NH\cdot R = (R\cdot NH)_2C:S + S + CS_2 \\ \quad\;\; | & \quad\;\; | \\ \quad\;\; S\text{———} & \quad\;\; S \end{array}$$

In einer späteren Arbeit berichtet J. v. Braun[1]), daß es ihm gelungen sei, durch gelinde Oxydation dithiocarbamidsaurer Salze mit Jod in alkoholischer Lösung bei guter Kühlung deren primäre Oxydationsprodukte, die Thiuramdisulfide zu isolieren.

Er spricht auch von der Zersetzung, die die Thiuramdisulfide beim Erhitzen erleiden, und beobachtet, daß sie nach zwei Richtungen verläuft.

1. Ein Mol. des Thiuramdisulfids spaltet sich in ein Atom Schwefel, ein Mol. Schwefelwasserstoff und zwei Mol. Senföl.

$$\begin{array}{ll} R\cdot NH\cdot C:S & S:C\cdot NH\cdot R = S + H_2S + 2S:C:N\cdot R \\ \quad\;\; | & \quad\;\; | \\ \quad\;\; S\text{———} & \quad\;\; S \end{array}$$

2. Ein Mol. Thiuramdisulfid spaltet sich in ein Atom Schwefel, ein Mol. Schwefelkohlenstoff und ein Mol. Dialkylsulfoharnstoff.

$$\begin{array}{ll} R\cdot NH\cdot C:S & S:C\cdot NH\cdot R = S + CS_2 + (RNH)_2C:S \\ \quad\;\; | & \quad\;\; | \\ \quad\;\; S\text{———} & \quad\;\; S \end{array}$$

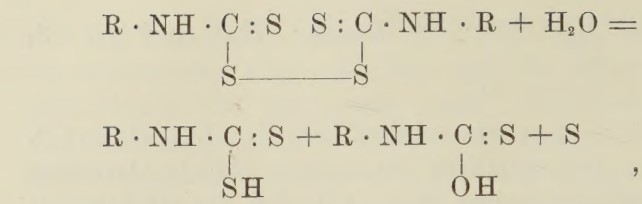
Wie schon Fromm in seiner Arbeit[2]) anführt, fehlen leider jegliche Angaben darüber, welchen Spaltungen etwa die Thiuramdisulfide durch Amine unterliegen.

In Unkenntnis dieser Spaltungen hat Fromm angenommen, daß J. v. Braun in der Tat intermediär das Thiuramdisulfid erhalten hat, dieses aber einer hydrolytischen Spaltung unterlegen ist, gemäß der Gleichung:

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 817.

[2]) Ann. d. Chem. 348, 144.



wobei die Spaltungsstücke in RNH_2 und CS_2 sowie H_2O und $RN:CS$ zerfallen und Anilin und Senföl ihrerseits wieder zu einem Sulfoharnstoff zusammen treten konnten.

Dem widerspricht J. v. Braun[1]), indem er einen intramolekularen Zerfall annimmt und behauptet, daß einerseits die Thiuramdisulfide gegen Wasser, sogar gegen wässeriges Ammoniak sehr beständig seien, andererseits bei den Reaktionen eine Abspaltung von Schwefelkohlenstoff niemals beobachtet worden wäre, obwohl er selbst eine solche früher angenommen hat[2]).

Auf Veranlassung von Herrn Professor Fromm habe ich nun zur Entscheidung dieser Frage es unternommen, die oben erwähnte Lücke auszufüllen und die Einwirkung aromatischer Amine auf Thiuramdisulfide zu studieren. Dabei ergab sich das folgende: J. v. Braun hat in der Tat damit Recht, daß es nicht ein hydrolytischer Prozess ist, der die Thiuramdisulfide in Sulfoharnstoffe verwandelt. Es ist aber auch keine intramolekulare Zersetzung wie v. Braun annimmt, die diese Umwandlung hervorruft, sondern die Sulfoharnstoffe verdanken ihr Entstehen aus den Thiuramdisulfiden lediglich der Einwirkung vorhandener überschüssiger Amine.

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 39, 4369.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 2726.

Reaktionen mit Piperidylthiuramdisulfid.

Darstellung von Piperidylthiuramdisulfid.

4 Mol. Gewichte Piperidin und 1 Mol. Gewicht Schwefelkohlenstoff erstarren beim Mischen sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung und heftiger Reaktion zu piperidyldithiocarbamidsaurem Piperidin, welches aus Alkohol gut kristallisiert erhalten wird. Ehrenberg[1]) versetzt nun eine alkoholische Lösung dieses Salzes mit alkoholischer Jodlösung, zieht die nach dem Verdampfen resultierende Salzmasse mit Wasser aus und filtriert. DieLösung enthält jodwasserstoffsaures Piperidin, welches wieder auf Piperidin verarbeitet werden kann. Der in Wasser unlösliche Teil ist Piperidylthiuramdisulfid vom Schmelzpunkt 130° (nach Ehrenberg) und wird aus Alkohol umkristallisiert.

Die Darstellung läßt sich indessen sehr vereinfachen, wenn man in warmen, möglichst konzentrierten Lösungen arbeitet. Das Piperidylthiuramdisulfid scheidet sich dann beim Abkühlen fast quantitativ aus.

Die Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:

$$2\,C_5H_{10}\cdot NH + CS_2 = C_5H_{10}N\cdot C(=S)SH,\ C_5H_{10}NH$$

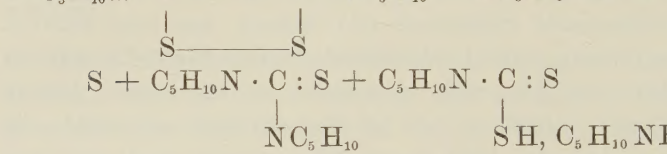
$$2\,C_5H_{10}N\cdot C(=S)SH,\ C_5H_{10}NH + 2\,J = C_5H_{10}N\cdot C(=S)S{-}S\,C(=S)\cdot NC_5H_{10} + 2\,C_5H_{10}NH,\ HJ$$

Einwirkung von Piperidin auf Piperidylthiuramdisulfid.

Am klarsten lassen sich die Verhältnisse bei der Einwirkung von Piperidin auf Piperidylthiuramdisulfid

[1]) J. f. prakt. Chem. 36, 128.

übersehen, da es in diesem Falle gelungen ist, sämtliche Spaltungsprodukte unverändert aus dem Reaktionsprodukt zu gewinnen. Die Reaktion liefert elementaren Schwefel, Dipiperidylthioharnstoff und piperidyldithiocarbamidsaures Piperidin. Das Auftreten dieser Spaltungsstücke entspricht ganz den oben erwähnten Regeln und erlaubt den Reaktionsverlauf folgendermassen zu formulieren:



1 Mol. Gewicht des Disulfids und 4 Mol. Gewichte Piperidin wurden etwa 2 Stunden im Ölbad auf 120° erhalten. Nach einiger Zeit tritt eine sehr schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Beim Erkalten scheidet sich ein Stoff aus, der abgesaugt wird. Da er sehr schwer rein zu bekommen war, mußte er öfters aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkristallisiert werden, worauf er schließlich den Schmelzpunkt 171° zeigt. Aus der Analyse berechnen sich Werte, die auf piperidyldithiocarbamidsaures Piperidin stimmen. In der Tat ist auch von Ehrenberg[1]) und Ladenburg[2]) bereits ein solcher Stoff beschrieben worden. Er besitzt nach Ladenburg den Schmelzpunkt 172°, nach Ehrenberg den Schmelzpunkt 174°.

Die Analyse des carbamidsauren Salzes bot besondere Schwierigkeiten, da man es anfänglich mit einem Gemenge dieses Stoffes, wahrscheinlich mit Dipiperidylthio-

[1]) J. f. prakt. Chem. 36, 128.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 17, 514.

harnstoff zu tun hatte. Durch vieles Umkristallisieren konnte dieses Gemenge schließlich getrennt werden.

I. 0,1006 g Sbst. gaben 0,1972 g CO_2 u. 0,0876 g H_2O

II. 0,1090 g „ „ 11,24 ccm N bei 25° u. 741 mm.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{22}N_2S$	
C = 53,65 %	C = 53,46 %
H = 8,9 %	H = 9,7 %
N = 11,38 %	N = 11,17 %
S = 26,02 %	

Die Mutterlauge obigen Stoffes wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt (zur Lösung überschüssigen Piperidins), ausgeäthert, der Äther verdunstet und der Rückstand in Alkohol gelöst. Hierbei bleibt elementarer Schwefel zurück. Da elementarer Schwefel in Alkohol immer etwas löslich ist und es sich zeigte, daß der Körper gegen Bleioxyd-Natronlösung beständig war, wurde die alkoholische Lösung des Stoffes mit einer alkoholischen Bleioxyd-Natronlösung gekocht so lange noch eine Ausscheidung von Schwefelblei stattfand. Aus der klar filtrierten Lösung wurde der Stoff dann mit Wasser wieder ausgefällt, wobei er sich in weißen, fettglänzenden Blättchen ausscheidet. Hierauf wurde er nochmals unter Anwendung von möglichst wenig Alkohol und Abkühlung in einer Kältemischung umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 58° konstant bleibt. Die Verbindung zeigt also denselben Schmelzpunkt, den wir, wie später angeführt, als den des Dipiperidylthioharnstoffs erkannt haben. Weiter unten findet man auch eine ausführliche Analyse. Hier wurde

die Identität durch folgende Schwefelbestimmung nachgewiesen:

0,0896 g Sbst. gaben 0,0964 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{20}N_2S$	
S = 15,1 %	S = 14,77 %

Einwirkung von Anilin auf Piperidylthiuramdisulfid.

Nicht ganz so klar wie die vorhergehende Spaltung verläuft die des Piperidylthiuramdisulfids durch Anilin. Die Reaktion sollte analog der eben beschriebenen so verlaufen:

$$C_5H_{10}N \cdot C(=S)-S-S-C(=S) \cdot NC_5H_{10} + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$S + C_5H_{10}N \cdot C(=S)-NHC_6H_5 + C_5H_{10}N \cdot C(=S)-SH, C_6H_5NH_2 \quad .$$

Das eine Spaltungsprodukt ist in der Tat Piperidylphenylthioharnstoff, das andere müßte piperidindithiocarbamidsaures Anilin sein. Da aber, wie bei der Reaktion beobachtet wird, viel Schwefelwasserstoff entweicht, zerfällt dieses unter Schwefelwasserstoffabspaltung nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}N \cdot C(=S)-SH \cdot C_6H_5NH_2 = H_2S + C_5H_{10}N\,C(=S)-NH \cdot C_6H_5$$

und geht in denselben Piperidylphenylthioharnstoff über.

Demnach ergibt diese Reaktion außer Schwefel und Schwefelwasserstoff ausschließlich Piperidylphenylthioharnstoff.

Ein Mol. Gewicht Disulfid und 4 Mol. Gewichte Anilin wurden in wenig Alkohol gelöst und etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Im Verlauf der Reaktion tritt eine äußerst lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Beim Erkalten scheiden sich größere Mengen elementaren Schwefels ab. Nach dem Abfiltrieren wurde die Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fallen große Mengen eines weißen Stoffes aus, der zur Reinigung öfters aus wenig Alkohol umkristallisiert wurde. Er zeigte dann den Schmelzpunkt 96°.

Aus unten folgender Analyse berechnet sich eine Verbindung, die wir als Piperidylphenylthioharnstoff anzusprechen hätten. In der Literatur ist eine solche auch verschiedentlich angegeben. Die betreffenden Schmelzpunktangaben weichen jedoch sehr voneinander ab. Hecht[1]) gibt an 99°, Skinner, Ruhemann[2]) 103—104°, Bamberger, Einhorn[3]) 97°, 98°.

I. 0,1061 g Sbst. gaben 0,2595 g CO_2 u. 0,0720 g H_2O
II. 0,1414 „ „ „ 15,5 ccm N bei 12° u. 751 mm
III. 0,1048 „ „ „ 0,1137 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{16}N_2S$:	
C = 65,45 %	C = 66,7 %
H = 7,3 %	H = 7,59 %
N = 12,73 %	N = 12,78 %
S = 14,5 %	S = 14,89 %

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 23, 288.
[2]) Soc. 53, 588.
[3]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 30, 228.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Piperidylthiuramdisulfid.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Piperidylthiuramdisulfid liegen die Verhältnisse bereits wieder etwas verwickelter. Wir hätten nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}N \cdot \underset{\displaystyle S}{\underset{|}{C}} : S \quad S : \underset{\displaystyle S}{\underset{|}{C}} \cdot NC_5H_{10} + 2\,C_6H_5NH \cdot NH_2 =$$

$$S + C_5H_{10}N \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot NHC_6H_5}{\underset{|}{C}} : S + C_5H_{10}N \cdot \underset{\displaystyle SH, C_6H_5NH \cdot NH_2}{\underset{|}{C}} : S$$

Piperidinphenylthiosemicarbazid, Schwefel und piperidindithiocarbamidsaures Phenylhydrazin zu erwarten, erhalten statt dessen als einziges organisches Produkt Phenylthiosemicarbazid $NH_2CS \cdot NH \cdot NHC_6H_5$ ohne Abspaltung elementaren Schwefels.

Diese Tatsache ist folgendermassen zu erklären. Wir beobachten im Verlauf des Versuches eine lebhafte Schwefelwasserstoff- und Ammoniakentwicklung. Der Schwefelwasserstoff stammt einesteils daher, daß das carbamidsaure Salz Schwefelwasserstoff abspaltet und in Piperidinphenylthiocarbazid übergeht nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}N \cdot \underset{\displaystyle SH, C_6H_5NH \cdot NH_2}{\underset{|}{C}} : \dot{S} = C_5H_{10}N \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot NHC_6H_5}{\underset{|}{C}} : S + H_2S$$

anderenteils ist er ein Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Schwefel. Denn schon E. Fischer[1]) hat gezeigt, daß beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Schwefelblumen auf etwa 80—130° Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Stickstoff entweichen, während

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 10, 1331.

Benzol, Anilin, Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$, Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ und Thiophenol gebildet werden. Das hierbei freiwerdende Ammoniak bietet uns auch allein eine Erklärung dafür, daß wir hier Phenylthiosemicarbazid erhalten haben, indem nämlich wahrscheinlich das Ammoniak aus dem Piperidylphenylthiosemicarbazid den Piperidinrest verdrängt hat und das Phenylthiosemicarbazid liefert.

$$C_3H_{10}N\cdot C(:S)\cdot NH\cdot NHC_6H_5 + NH_3 = NH_2\cdot C(:S)\cdot NH\cdot NHC_6H_5 + C_5H_{10}NH .$$

Der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Schwefel schreiben wir auch den Umstand zu, daß wir bei der Reaktion keinen elementaren Schwefel erhalten, indem das Phenylhydrazin sofort unter Ammoniak- und Schwefelwasserstoffentwicklung auf den sich abspaltenden Schwefel wirkt.

Ein Mol. Gewicht des Disulfids und 2 Mol. Gewichte Phenylhydrazin wurden in wenig Alkohol gelöst und 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Ammoniak in Strömen. Nach dem Erkalten wurde das resultierende Öl wiederholt mit Wasser ausgekocht; dabei geht der größte Teil desselben in Lösung. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich ein weißer Stoff aus, der mehrmals aus siedendem Wasser umkristallisiert wurde. Er schmolz unter Zersetzung bei 200°. Eine Ausscheidung von elementarem Schwefel konnte nicht beobachtet werden. Die analytischen Werte entsprachen der Zusammensetzung des Phenylthiosemicarbazids. E. Fischer[1]) hat diesen Stoff bereits beschrieben und seinen Schmelzpunkt gleichfalls mit 200°—201° angegeben.

[1]) Ann. d. Chem. 212, 323.

I. 0,0759 g Sbst. gaben 17,44 ccm N bei 24° u. 753 mm
II. 0,1125 „ „ „ 0,1558 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_7H_9N_3S$:	
N = 25,15 %	N = 25,3 %
S = 19,15 %	S = 19,02 %

Reaktionen mit Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid.

Darstellung von Dimethyl-diphenylthiuramdisulfid nach v. Braun [1]).

2 Mol. Gew. Methylanilin und 1 Mol. Gew. Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung werden mit 1 Mol. Gew. Jod versetzt und sich selbst überlassen. Es scheidet sich alsbald der gesuchte Stoff aus, der abgesaugt und durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wird. Die Substanz zeigte alsdann den von v. Braun angegebenen Schmelzpunkt von 197°.

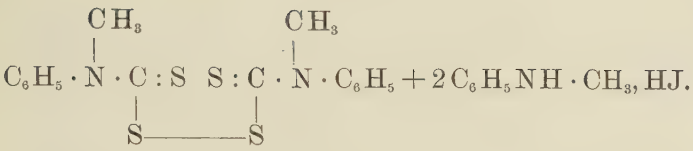
Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$2\,C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3 + CS_2 = C_6H_5\cdot \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle SH,\,C_6H_5NH\cdot CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}\cdot C:S$$

(entsteht intermediär)

$$2\,C_6H_5\cdot \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle SH,\,C_6H_5\cdot NH\cdot CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}\cdot C:S \quad + 2\,J =$$

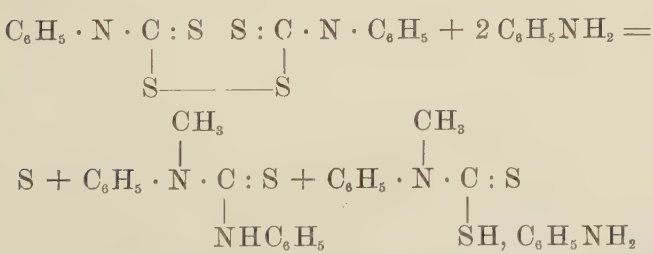
[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 820.



Einwirkung von Anilin auf Dimethyl-diphenyl-thiuramdisulfid.

Wir haben in dem zuvor beschriebenen Falle, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Piperidylthiuramdisulfid angenommen, daß das Piperidin aus dem Piperidinphenylthiosemicarbazid durch Ammoniak verdrängt worden sei. Solche Verdrängungen eines Amins durch ein anderes haben nichts auffälliges. Gebhardt[1]) führt in seinen Arbeiten über Thioharnstoffe eine ganze Anzahl Beispiele dafür an. Er gelangt z. B. bei der Einwirkung von Anilin auf Diphenyl - methylthioharnstoff zum Diphenylthioharnstoff. Fromm und Baumhauer[2]) haben Methylphenylthiuret mit Anilin gespalten. Hierbei verdrängt das Anilin den Methylanilinrest, und sie erhalten infolgedessen statt des erwarteten Phenylmethylguanidothioharnstoffs nur den Phenylguanidophenylthioharnstoff. Im folgenden ergeben sich weitere Beispiele für solche Verdrängungen.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Dimethyl-diphenylthiuramdisulfid sollte man nach der normalen Gleichung:

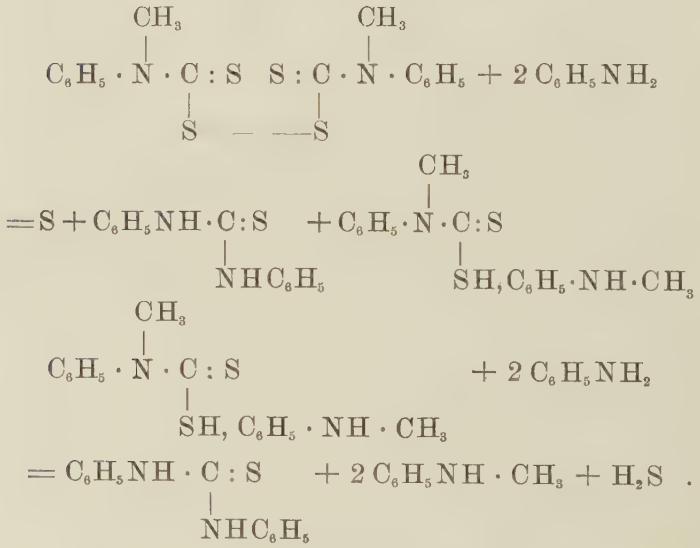


[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 17, 3033.

[2]) Ann. d. Chem. 361, 319.

elementaren Schwefel, Diphenyl-mono-methylthioharnstoff und phenylmethyldithiocarbamidsaures Anilin erwarten. Wir erhalten aber statt dessen nur Diphenylthioharnstoff und Schwefel. Da das carbamidsaure Salz hier wiederum unter Schwefelwasserstoffabscheidung in den Harnstoff zerfällt, müßte alles Dimethyl-diphenylthiuramdisulfid in Diphenyl-mono-methylsulfoharnstoff übergegangen sein. Indessen hier hat, wie in den zuvor erörterten Fällen, das überschüssige Anilin das Methylanilin verdrängt und Diphenylthioharnstoff geliefert.

Der tatsächliche Verlauf der Reaktion wäre daher folgendermaßen zu formulieren:



Ein Mol. Gew. des Disulfids und 3 Mol. Gew. Anilin in wenig Alkohol gelöst, wurden längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Es entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Abkühlen scheidet sich ein kristallisierter weißer Stoff ab. Beim Umkristallisieren desselben aus wenig Alkohol bleibt ein gelber Rückstand von elementarem

Schwefel. Die Mutterlauge wird mit Salzsäure versetzt. Dabei scheiden sich noch große Mengen desselben Stoffes ab. Zur Reinigung wurde er mehrmals aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert. Zur Entfernung noch etwa vorhandenen Schwefels wurde die Substanz längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und bei 100° getrocknet. Die Substanz schmilzt dann bei 153°.

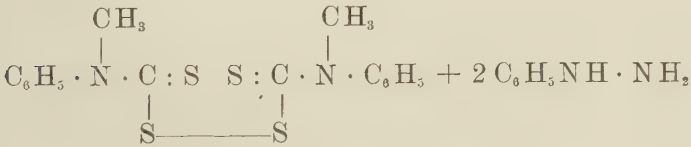
Die unten angeführten analytischen Werte entsprechen der Zusammensetzung des Diphenylthioharnstoffs, und in der Tat gibt auch Bamberger[1]) den Schmelzpunkt dieser Verbindung mit 153° an.

I. 0,1105 g Sbst. gaben 12,3 ccm N bei 25° u. 741 mm.
II. 0,1598 „ „ „ 0,1634 g $BaSO_4$.

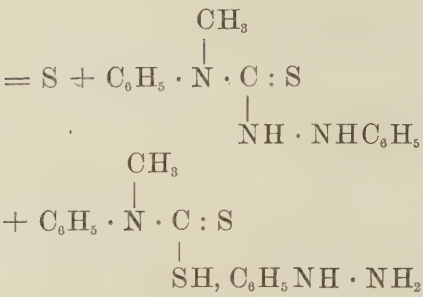
Berechnet:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2S$	
N = 12,28%	N = 12,15%
S = 14,04%	S = 14,04%

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diphenyldimethylthiuramdisulfid.

Lassen wir weiterhin auf dasselbe Thiuramdisulfid Phenylhydrazin wirken, so geht eine Spaltung leicht vor sich und wir erwarten als Reaktionsprodukt Diphenyl-methylthiosemicarbazid, Schwefel und phenyl-methyl-dithiocarbamidsaures Phenylhydrazin zu bekommen nach der Gleichung:

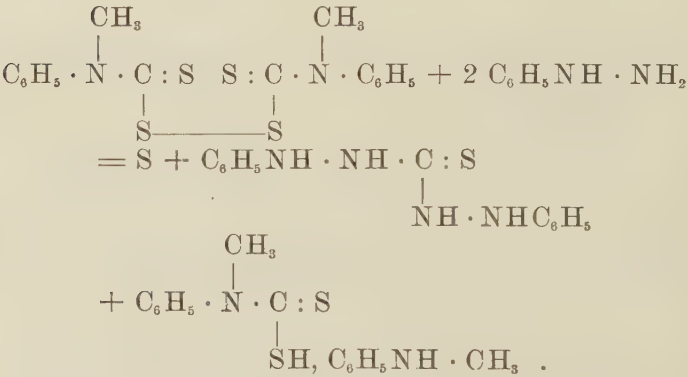


[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 14, 2638.

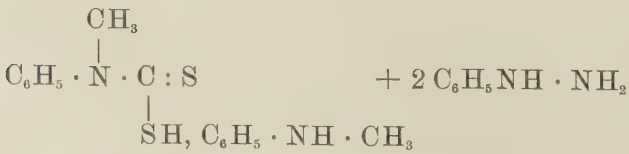


Indessen verdrängt hier wiederum das Phenylhydrazin das Methylanilin und es resultiert daher Diphenylthiocarbazid.

Der Reaktionsverlauf wäre also demzufolge:



Das carbamidsaure Salz zerfällt entsprechend dem vorhergehenden Versuche gleichfalls unter Verdrängung der Methylanilingruppe durch überschüssiges Phenylhydrazin gemäß der Gleichung:



$$= H_2S + C_6H_5NH \cdot NH \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot NHC_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} : S$$
$$+ 2\,C_6H_5NH \cdot CH_3 \quad ,$$

indem es Schwefelwasserstoff abspaltet und neben Methylanilin Diphenylthiocarbazid liefert.

Ein Mol. Gew. des Disulfids und 4 Mol. Gew. Phenylhydrazin wurden in wenig Alkohol gelöst und 2—3 Stunden am Rückflußkühler auf 125–130° erhitzt. Hierbei wurde eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet. Beim Erkalten scheidet sich ein Stoff ab, der sich größtenteils als elementarer Schwefel erweist.

Nach längerem Stehen fallen allmählich größere Mengen eines kristallisierten organischen Stoffes aus. Dieser wurde abgesaugt und aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert. Die ursprünglich weiße Verbindung wird bei längerem Stehen zum Teil rosa und hellblau, färbt sich beim Kochen mit Alkohol, Eisessig etc. grün, löst sich in verdünnten Alkalien beim Erwärmen mit roter Farbe und wird daraus durch verdünnte Säuren in schwarzen, mikroskopischen Kristallen gefällt.

Ein Stoff, der diese typischen Reaktionen zeigt, ist bereits von E. Fischer[1]) beschrieben worden. Es ist das Diphenylthiocarbazid.

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot \underset{\displaystyle NH \cdot NHC_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} : S$$

Beim Lösen in Alkalien geht diese Verbindung nach den Angaben von Fischer in Diphenylthiocarbazon über.

[1]) Ann. d. Chem. 190, 118.

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot C : S$$
$$\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad\qquad\qquad N : NC_6H_5$$

Hieraus erklären sich die oben beobachteten Farbenumschläge. Aus der angeführten Analyse ergibt sich überdies, daß tatsächlich Diphenylthiocarbazid vorliegt.

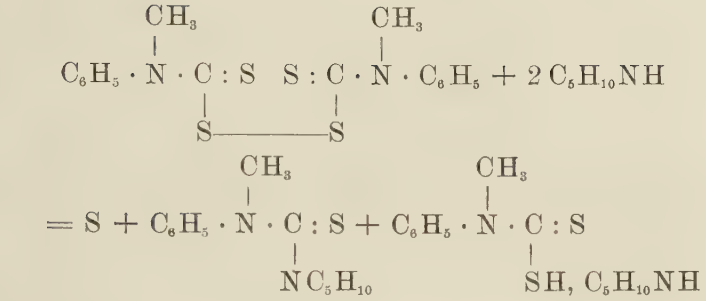
Während E. Fischer den Schmelzpunkt gegen 150° angibt, wurde er bei dieser Reaktion bei 151° gefunden. Dieser geringe Unterschied gibt indessen keine Veranlassung, an der Identität zu zweifeln.

I.	0,1394 g	Sbst. gaben		0,3102 g CO_2 u. 0,0694 g HO_2
II.	0,2280 „	„	„	43,45 ccm N bei 18° u. 731 mm
III.	0,0867 „	„	„	0,0810 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{13}H_{14}N_4S$:	
C = 60,46 %	C = 60,69 %
H = 5,4 %	H = 5,57 %
N = 21,7 %	N = 21,08 %
S = 12,4 %	S = 12,80 %

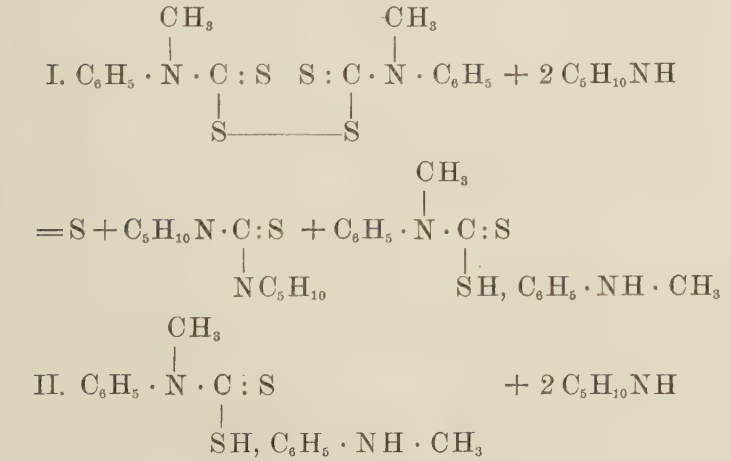
Einwirkung von Piperidin auf Dimethyl-diphenylthiuramdisulfid.

Das Piperidin, welches, wie oben gezeigt worden ist, von Ammoniak verdrängt wird, aber nicht von Anilin und Phenylhydrazin, verdrängt seinerseits wieder das Methylanilin. Bei der Einwirkung von Piperidin auf Dimethyl-diphenylthiuramdisulfid hätten wir nach Aufstellung der entsprechenden Gleichung:



Phenyl-methyl-piperidinthioharnstoff, Schwefel und phenyl-methyl-dithiocarbamidsaures Piperidin zu erwarten. Es stellt sich aber heraus, daß die erhaltenen Produkte gar keine Methylanilingruppen enthalten. Wir erkennen sie als dieselben Stoffe wieder, die wir bereits bei der Einwirkung von Piperidin auf Piperidinthiuramdisulfid gefunden haben. Es ist der Dipiperidinthioharnstoff und das piperidindithiocarbamidsaure Piperidin. Es hat also in beiden Fällen das Piperidin das Methylanilin verdrängt.

Der tatsächliche Verlauf der Reaktion ist somit folgendermaßen zu formulieren:



$$= C_5H_{10}N \cdot C(SH, C_5H_{10}NH) : S \quad + 2\,C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$$

Ein Mol. Gew. des Disulfides und 4 Mol. Gew. Piperidin wurden am Rückflußkühler etwa 2 Stunden auf 110° gehalten. Nach einiger Zeit tritt ganz geringe Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Beim Erkalten scheidet sich ein in warmem Alkohol ziemlich leicht löslicher Stoff aus. Da er jedoch mit elementarem Schwefel verunreinigt und sehr schwer absolut rein zu bekommen war, mußte er mehrmals aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol umkristallisiert werden. Ließ man den gereinigten Stoff aus warmem Alkohol sich langsam ausscheiden, so kristallisierte er entweder in großen Nadeln oder prächtigen Rhomben aus und zeigte dann den Schmelzpunkt 172°. Wie man aus der Analyse und dem Schmelzpunkt ersieht, ist dieser Stoff mit dem bereits schon oben einmal erhaltenen piperidindithiocarbamidsauren Piperidin identisch.

$$C_5H_{10}N \cdot C(SH, C_5H_{10}NH) : S$$

I. 0,1259 g Sbst. gaben 0,2464 g CO_2 u. 0,1016 g H_2O
II. 0,3314 „ „ „ 34,58 ccm N bei 23° u. 739 mm
III. 0,1051 „ „ „ 0,1980 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{22}N_2S_2$:	
C = 53,66 %	C = 53,4 %
H = 8,94 %	H = 9,03 %
N = 11,38 %	N = 11,35 %
S = 26,02 %	S = 25,9 %

Die Mutterlauge, aus der obige Verbindung gewonnen worden war, wurde mit verd. Salzsäure versetzt, ausgeäthert, der Äther verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei bleibt elementarer Schwefel ungelöst. Dem Stoff bleibt indessen immer noch etwas Schwefel beigemengt. Da wir es aber hier wahrscheinlich mit dem uns bereits von einem früheren Versuche her schon bekannten Diphenylthioharnstoff zu tun hatten, von dem wir wissen, daß er gegen alkoholische Bleioxydnatronlösung beständig ist, wurde unser Stoff in gleicher Weise wie damals mit einer alkoholischen Bleioxydnatronlösung gekocht, und nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleis mit Wasser wieder ausgefällt. Er wurde aus Alkohol noch mehrmals umkristallisiert und zeigte dann auch wirklich den Schmelzpunkt 58°, der für den Dipiperidylthioharnstoff gefunden worden war. Wie auch schon früher angeführt worden ist, muß man, um überhaupt umkristallisieren zu können, möglichst wenig Alkohol anwenden und das die Lösung enthaltende Kölbchen in einer Kältemischung abkühlen.

Die Analyse gibt uns einen weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme. Der Dipiperidylthioharnstoff kristallisiert in weißen Blättchen und ist nach den Angaben in der Literatur bisher noch nicht dargestellt worden.

I. 0,0741 g Sbst. gaben 0,1700 g CO_2 u. 0,0608 g H_2O
II. 0,1030 „ „ „ 13,2 ccm N bei 29° u. 743 mm
III. 0,0445 „ „ „ 0,0491 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_{11}H_{20}N_2S$:	
C = 62,26 %	C = 62,57 %
H = 9,43 %	H = 9,18 %
N = 13,2 %	N = 13,57 %
S = 15,1 %	S = 15,15 %

Einwirkung von Methylanilin auf Dimethyldiphenylthiuramdisulfid.

Bisher haben wir zu den Versuchen nur primäre Amine angewandt und gesehen, daß dieselben schon bei höchstens 125—130° die Thiuramdisulfide glatt spalten.

Sekundäre Amine verhalten sich dagegen wesentlich anders. Schon Fromm und Junius[1]) beobachteten, daß diese zur Einwirkung bedeutend höherer Temperatur bedürfen, als Anilin und überhaupt die primären Amine. Während primäre Amine schon bei Wasserbadtemperatur auf Persulfocyansäure einwirken, beobachteten Fromm und Junius eine Reaktion zwischen Persulfocyansäure und Monomethylanilin erst bei 110°.

Fromm und Baumhauer[2]) zeigten, daß Methyl- und Aethylthiuret schon in siedender alkoholischer Lösung durch Anilin gespalten werden. Bei Anwendung von Methylanilin mußten sie aber bis auf 120—125° gehen um eine Reaktion zwischen beiden Stoffen zu erzielen.

Bei den Thiuramdisulfiden nun konnte bei einer Temperatur von 125—130° noch keine Einwirkung des Methylanilins beobachtet werden. Ging man mit der Temperatur höher, bis etwa 150°, so fand schon vorher eine Zersetzung des Disulfids statt und vereitelte die entsprechende Spaltung. Das resultierende Produkt war stets eine schmierige Masse, und es gelang nicht, daraus eine einheitliche Verbindung zu isolieren. Die mit Methylanilin angestellten Versuche scheiterten daher bereits an der Unbeständigkeit der Thiuramdisulfide bei höherer Temperatur.

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, 1099.
[2]) Ann. d. Chem. 361, 319.

Versuch zur Darstellung von Diphenylthiuramdisulfid aus Schwefelkohlenstoff und Anilin durch Oxydation mit Jod.

Es ist einigermaßen auffällig, daß man Thiuramdisulfide von sekundären Aminen wie Methylanilin und Piperidin schon seit geraumer Zeit kennt, aber daß dagegen das Thiuramdisulfid vom einfachsten aromatischen Amin, dem Anilin, noch nicht dargestellt worden ist.

Es lag daher der Gedanke nahe, entsprechend den Angaben von J. v. Braun[1]) aus Schwefelkohlenstoff und Anilin durch gelinde Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung das Anilinthiuramdisulfid herzustellen.

Die Oxydation müßte sich nach der Gleichung vollziehen:

$$2\,C_6H_5NH\cdot\underset{\displaystyle SH,\,C_6H_5NH_2}{\underset{|}{C}}:S \;+\; 2\,J = C_6H_5NH\cdot\underset{\displaystyle S}{\underset{|}{C}}:S\;\underset{\displaystyle S}{\underset{|}{S}}:C\cdot NHC_6H_5$$

$$+\;2\,C_6H_5NH_2,\,HJ$$

Es zeigt sich jedoch, daß bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel die Reaktion überhaupt versagt, da das entstehende Produkt vollkommen verharzt. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde Chloroform als Lösungsmittel angewendet. Aber auch hier gelang es nicht, das Thiuramdisulfid zu isolieren, sondern man erhielt sekundäre Reaktionsprodukte, nämlich Diphenylsulfoharnstoff und Schwefel.

Die Anordnung des Versuches war folgende:

30 g Anilin und 20 g Schwefelkohlenstoff wurden in Chloroform gelöst und bei guter Kühlung unter stetem Umrühren der Flüssigkeit mit einer Auflösung von 13 g Jod in Chloroform versetzt. Nach 24stündigem Stehen

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 817.

schieden sich prachtvolle Kristalle ab. Nach dem Umkristallisieren aus möglichst wenig Alkohol erwiesen sie sich als jodwasserstoffsaures Anilin.

Die vom jodwasserstoffsauren Anilin abfiltrierte Mutterlauge wurde durch Destillation im Vakuum vom Chloroform befreit und das zurückbleibende Öl vorsichtig mit Alkohol gefällt, so lange noch eine Ausscheidung erfolgte. Nach dem Absaugen wurde der Stoff aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es hinterbleibt elementarer Schwefel. Um den Stoff ganz schwefelfrei zu bekommen, wurde er längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff digeriert und bei 100° getrocknet. Er zeigte dann den Schmelzpunkt 153° des Diphenylthioharnstoffs. Die unten folgende Analyse bestätigt außerdem die Richtigkeit dieser Annahme.

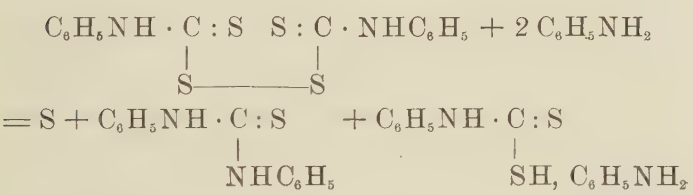
Die Mutterlauge, aus der obige Verbindung gewonnen worden war, wurde hierauf im Vakuum von überschüssigem Alkohol befreit, mit Äther versetzt und zur Lösung noch etwa vorhandenen überschüssigen Anilins mit verd. Salzsäure geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand aus möglichst wenig Alkohol umkristallisiert. Zurück bleibt abermals Schwefel. Der auf diese Weise noch gewonnene Stoff zeigt gleichfalls den Schmelzpunkt 153° und ist ebenfalls Diphenylthioharnstoff.

I. 0,1610 g Sbst. gaben 0,4020 g CO_2 u. 0,0807 g H_2O
II. 0,1284 „ „ „ 13,88 ccm N bei 22° u. 742 mm

Berechnet:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2S$:	
C = 68,4 %	C = 68,1 %
H = 5,26 %	H = 5,6 %
N = 12,28 %	N = 11,89 %
S = 14,04 %	

Bei näherer Überlegung ist der auffällige Umstand, daß man aus den sekundären Aminen die Thiuramdisulfide bekommt und aus dem Anilin nicht, relativ einfach zu erklären, wenn man die Beobachtung zu Rate zieht, daß Disulfide mit beiderseits benachbarten Doppelbildungen von Anilin sehr leicht, von sekundären Aminen wie Methylanilin sehr viel schwerer oder gar nicht gespalten werden.

Mischt man wie in dem obigen Versuch geschehen, Schwefelkohlenstoff und Anilin und oxydiert mit irgend einem Oxydationsmittel, so entsteht wahrscheinlich in erster Phase eine kleine Menge des gesuchten Diphenylthiuramdisulfids. Dieser Stoff entsteht indessen in einer Lösung, welche sehr viel überschüssiges Anilin enthält, das als primäres Amin das Thiuramdisulfid leicht in Schwefel und Sulfoharnstoff zerlegt entsprechend der Gleichung:



Unsere Betrachtung dürfte auch eine Erklärung dafür sein, warum überhaupt in sehr vielen Fällen der Zusatz eines Oxydationsmittels zu der Mischung von Anilin und Schwefelkohlenstoff so förderlich auf die Bildung von Sulfoharnstoffen einwirkt. [1])

Reaktionen mit Thiuramdisulfid.

Nachdem wir bisher die Spaltungen nur an substituierten Thiuramdisulfiden vorgenommen haben, soll

[1]) J. v. Braun, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 2726.

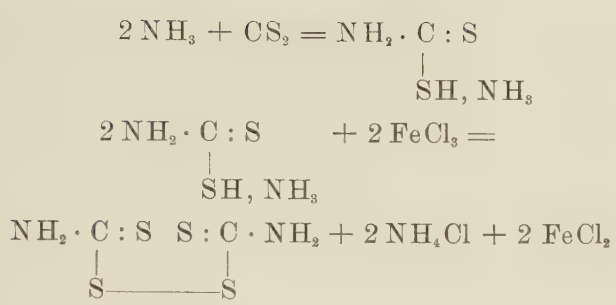
im folgenden noch das gewöhnliche Thiuramdisulfid der Einwirkung von Aminen unterworfen werden.

Darstellung von Thiuramdisulfid nach Freund und Bachrach. [1])

50 g 10%iges alkoholisches Ammoniak wurde mit 50 g 95%igem Alkohol verdünnt, und mit 12 g Schwefelkohlenstoff versetzt, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das dithiocarbamidsaure Ammonium kristallisierte dann in gelben Nadeln aus, die abgesaugt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen wurden. 30 g dieses Salzes wurden in 1½ l Wasser gelöst, mit 100 ccm verdünnter Salzsäure übersättigt, und mit einer stark verdünnten Eisenchloridlösung vorsichtig versetzt. Das Thiuramdisulfid fällt alsdann in kleinen, weißgrauen Kriställchen aus. Anfänglich schwärzt sich das Gemisch von ausgeschiedenem Schwefeleisen, dessen Bildung überwiegt, wenn die Lösung nicht genügend verdünnt war. Bei weiterem Zutropfen von Eisenchlorid färbt sich die Flüssigkeit immer heller, bis sie schließlich die charakteristische Rotfärbung des Rhodaneisens annimmt. Dies zeigt das Ende der Reaktion an. Das Disulfid wurde abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat keine Salzsäurereaktion mehr aufweist. Durch Auflösen in Aceton und Wiederausfällen mit Chloroform kann die Substanz umkristallisiert werden, worauf sie den von Freund und Bachrach angegebenen Schmelzpunkt 153° unter Zersetzung zeigt. Da jedoch eine sehr große Menge Aceton und Chloroform dazu erforderlich ist, wurde die Substanz ohne Nachteile direkt zu den Versuchen verwendet.

Das Thiuramdisulfid kommt nach folgender Gleichung zustande:

[1]) Ann. d. Chem. 285, 201.



Einwirkung von Anilin auf Thiuramdisulfid.

Klason[1]) hat bereits Anilin auf Thiuramdisulfid einwirken lassen und dabei folgende Stoffe beobachtet: rhodanwasserstoffsauren sowie freien Monophenylthioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Rhodanammonium, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Da jedoch bei ihm Angaben über den näheren Verlauf seines Versuches fehlen, und auch die von ihm erwähnten Stoffe nicht durch Analysen belegt sind, wurde die Reaktion wiederholt.

Ein Mol. Gew. Thiuramdisulfid wurde mit 1 Mol. Gew. Anilin versetzt. Schon bei etwa 40° tritt starke Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Erkalten scheidet sich größtenteils elementarer Schwefel aus. In der Mutterlauge wurde zunächst in einer Probe durch Ansäuern und Versetzen mit Eisenchlorid Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen und dann durch Versetzen mit Alkali und gelindes Erwärmen Ammoniak. Zur Lösung von überschüssigem Anilin wurde nun die ganze Mutterlauge mit verdünnter Salzsäure und dann mit viel Wasser versetzt. Es fällt ein weißer Stoff aus, der aus verdünntem Alkohol mehrmals umkristallisiert

[1]) J. f. prakt. Chem. 36, 63.

und mit Schwefelkohlenstoff digeriert den Schmelzpunkt 153° des Diphenylsulfoharnstoffes gibt. Eine Stickstoff- und Schwefelbestimmung bestätigen außerdem, daß wir es tatsächlich mit Diphenylsulfoharnstoff zu tun haben.

I. 0,1022 g Sbst. gaben 11,03 ccm N bei 19° u. 746 mm
II. 0,1113 „ „ „ 0,1164 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$C_{13}H_{12}N_2S$	
N = 12,3 %	N = 12,1 %
S = 14,0 %	S = 14,37 % .

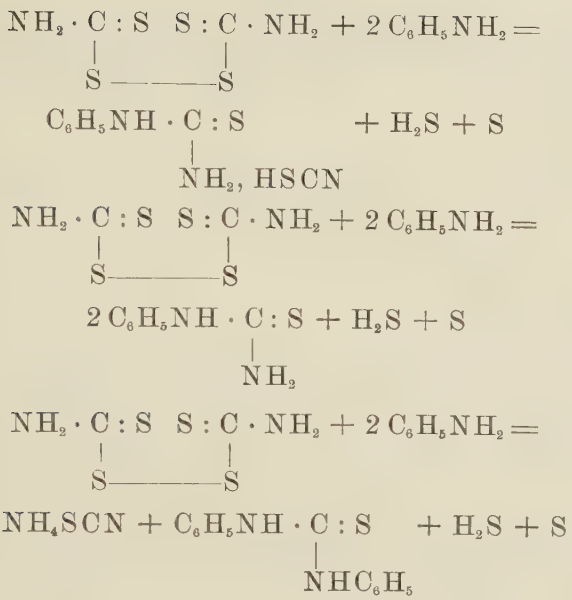
Die wässerige Lösung, aus der der Diphenylsulfoharnstoff gewonnen worden war, scheidet nach längerem Stehen einen weiteren Stoff ab vom gleichen Schmelzpunkt, aber im Gegensatz zu vorhergehendem von außerordentlich bitterem Geschmack, wie er nur dem Monophenylsulfoharnstoff eigen ist. Ein Mischschmelzpunkt beider Stoffe gab eine Depression von etwa 30°. Eine Stickstoffbestimmung ergab, daß in der Tat der Monophenylsulfoharnstoff vorlag.

0,1962 g Sbst. gaben 32,7 ccm N bei 20° u. 734 mm

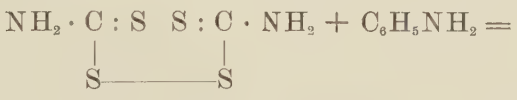
Berechnet:	Gefunden:
$C_7H_8N_2S$:	
N = 18,3 %	N = 18,32 % .

Es ergibt sich also, daß die Angaben, die Klason gemacht hat, durchaus richtig sind. Zur Erklärung der Reaktion hat er auch bereits Gleichungen aufgestellt. Diese enthalten einige Druck- oder Schreibfehler.

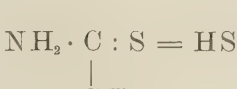
Richtig gestellt würden die Gleichungen folgendermaßen lauten:



Auch gegen diese Gleichungen ist nichts einzuwenden. Die grundlegende Gleichung für unseren Versuch lautet nämlich:



es entsteht Monophenylthioharnstoff und Dithiocarbaminsäure. Dithiocarbaminsäure kann nun Schwefelwasserstoff abspalten und nach der Gleichung



Rhodanwasserstoffsäure liefern. Oder: Dithiocarbaminsäure kann sich mit überschüssigem Anilin folgendermaßen umsetzen:

$$NH_2 \cdot \underset{\underset{SH}{|}}{C} : S + C_6H_5NH_2 = NH_2 \cdot \underset{\underset{SH,\ C_6H_5NH_2}{|}}{C} : S \quad ,$$

wobei das dithiocarbamidsaure Anilin wiederum Schwefelwasserstoff abspaltet und in Monophenylsulfoharnstoff übergeht.

$$NH_2 \cdot \underset{\underset{SH,\ C_6H_5NH_2}{|}}{C} : S = H_2S + NH_2 \cdot \underset{\underset{NHC_6H_5}{|}}{C} : S,$$

oder, endlich kann auch Monophenylthioharnstoff bei Gegenwart von überschüssigem Anilin Ammoniak abspalten und wir erhalten Diphenylsulfoharnstoff.

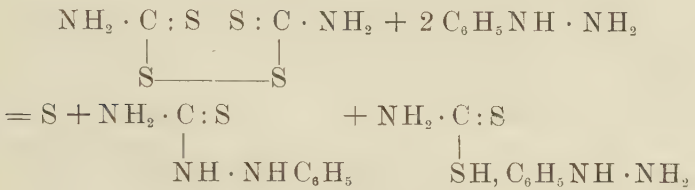
$$NH_2 \cdot \underset{\underset{NHC_6H_5}{|}}{C} : S + C_6H_5NH_2 = NH_3 + (C_6H_5NH)_2 \cdot C : S \quad .$$

Wir haben in der Tat das Ammoniak bei unserem Versuche auch nachgewiesen.

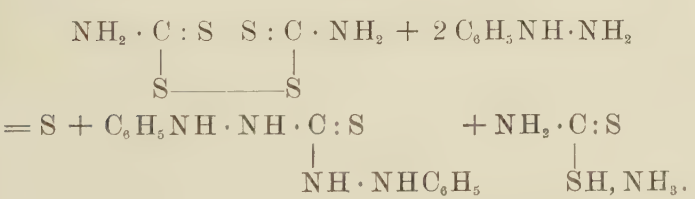
Rhodanwasserstoffsäure kann nun einesteils mit Ammoniak Rhodanammonium bilden, anderenteils das rhodanwasserstoffsaure Salz des Monophenylsulfoharnstoffs liefern.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiuramdisulfid.

Nach unseren Erfahrungen müssten wir gemäß der Formel



neben Schwefel, das schon bekannte Phenylthiosemicarbazid und dithiocarbamidsaures Phenylhydrazin erhalten. Die Reaktion verläuft auch in der Tat so. Das carbamidsaure Salz geht nur wiederum unter Schwefelwasserstoffabspaltung in das Semicarbazid über. Wir beobachten aber außer diesem noch Diphenylthiocarbazid. Sein Auftreten ist dadurch zu erklären, daß neben der ersten eine zweite Reaktion wahrscheinlich folgendermaßen verlaufen wird:



Ein Mol. Gew. Thiuramdisulfid wurde in einem Kölbchen mit 2 Mol. Gew. Phenylhydrazin versetzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, zu der alsbald noch Ammoniakentwicklung tritt. Nachdem man die Reaktive längere Zeit in der Kälte aufeinander hatte einwirken lassen, wurde die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Ganze erstarrt alsbald zu einem

festen Produkt. Es wurde mit Wasser mehrmals ausgekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein weisser Stoff ab, der nach dem Absaugen an der Luft bald rosa wird, in Alkalien sich teilweise mit roter Farbe, in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe löst. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung konnten noch größere Mengen gewonnen werden. Wir haben es daher zweifellos mit einem Gemenge zweier Stoffe zu tun, von denen der eine, nur in ganz geringen Mengen vorhanden, die Reaktion des bereits oben schon besprochenen Diphenylthiocarbazids besitzt und einem andern, dem Hauptprodukt, das wie das gesuchte Phenylthiosemicarbazid reagiert. Da das Carbazid in Wasser nur sehr schwer löslich ist, während das Semicarbazid leicht daraus umzukristallisieren ist, konnte schließlich das Carbazid entfernt werden. Das Umkristallisieren wurde solange, auch schließlich aus Alkohol, wiederholt, bis der erhaltene Stoff sowohl an der Luft, als auch beim Versetzen mit Alkali nicht mehr rot gefärbt wurde. Er zeigte dann in der Tat auch den Schmelzpunkt 200° des bereits bekannten Phenylthiosemicarbazids. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte noch unsere Annahme.

0,0970 g Sbst. gaben 21,5 ccm N bei 22° u. 747 mm.

Berechnet:	Gefunden:
$C_7H_9N_3S$	
N = 24,02 %	N = 24,52 % .

Der beim Auskochen des erst erhaltenen Produktes mit Wasser hinterbleibende Rückstand, der dabei allmählich eine schwarze Farbe angenommen hat, besitzt die charakteristischen Eigenschaften des oben erwähnten Carbazids und weist daneben große Mengen elementaren

Schwefels auf. Nachdem er davon befreit worden war, zeigte er wie vermutet den Schmelzpunkt 154° des Diphenylthiocarbazids. Auch hier wurde die Identität durch folgende Stickstoffbestimmung belegt:

0,1080 g Sbst. gaben 20,2 ccm N bei 18° u. 749 mm.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{13}H_{14}N_4S$	
N = 21,7 %	N = 21,21 % .

Einwirkung von Ammoniak auf Thiuramdisulfid.

Nachdem wir bisher nur Amine auf die verschiedenen Thiuramdisulfide hatten einwirken lassen, lag der Gedanke nahe, vielleicht einmal eine Spaltung mit Ammoniak vorzunehmen, um eventuell auf diesem Wege zum Thioharnstoff zu gelangen. Die Bildung desselben müßte sich nach der Gleichung vollziehen:

$$\begin{aligned} &NH_2 \cdot C : S \quad S : C \cdot NH_2 + 2NH_3 \\ &\qquad\quad | \qquad\quad | \\ &\qquad\quad S\text{———}S \\ &= S + NH_2 \cdot C : S + NH_2 \cdot C : S \\ &\qquad\quad | \qquad\quad | \\ &\qquad\quad NH_2 \qquad\quad SH, NH_3 \end{aligned}$$

Es wurde zu diesem Zwecke ein Mol. Thiuramdisulfid mit 3 Mol. Gew. Ammoniak einer konzentrierten wässerigen Ammoniak-Lösung durchgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei entwickeln sich große Mengen Schwefelwasserstoff. Gleichzeitig findet Schwefelabscheidung statt. Der zur Trockene eingedampfte Rückstand erwies sich jedoch ausschließlich als Rhodanammonium.

Reaktion mit Phenylsulfurethansulfür.

Jacobson[1]) berichtet in einer Arbeit über die Oxydation des Phenylsulfurethans $C_6H_5N:C(SH)\cdot OC_2H_5$ zu Phenylsulfurethansulfür $(C_6H_5N:CSOC_2H_5)_2$. Er gibt an, daß dieser Stoff merkwürdigerweise durch alkoholische Kalilauge wieder zu Mercaptan reduziert würde. Da damals die Regel über die Spaltung der Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen noch nicht bekannt war, erkannte er nicht, daß es sich hier keinesfalls um eine Reduktion durch alkoholisches Kali, sondern lediglich um eine Spaltung des Phenylsulfurethansulfürs durch Alkali handelte. Um darzutun, daß es sich nur um eine der erwarteten Disulfidspaltungen handelt, hat bereits Roesicke[2]) das Phenylsulfurethansulfür von Jacobson einer Behandlung mit Anilin unterworfen, um eine Spaltung desselben nach folgender Gleichung zu erzielen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C\cdot OC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad S \\ \quad\quad | \\ \quad\quad S \\ \quad\quad | \\ C_6H_5N:C\cdot OC_2H_5 \end{array} + C_6H_5NH_2 = \begin{array}{l} C_6H_5N:C\cdot OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad NHC_6H_5 \end{array} + S + C_6H_5N:C(SH)\cdot OC_2H_5$$

Es gelang ihm in der Tat, sowohl Schwefel als auch Phenylsulfurethan zweifellos nachzuweisen. Als dritten Stoff jedoch erhielt er anscheinend ein Gemenge zweier Verbindungen, welches nur äußerst schwer oder vielleicht überhaupt nicht zu trennen war, und von denen die eine höchst wahrscheinlich Diphenylharnstoff, also das hydrolytische Produkt des erwarteten Diphenyl-ψ-

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 19, 1811.
[2]) Inaug.-Diss. Freiburg i./Br. 1908.

äthylharnstoffs war. Es fehlen auch Angaben über den Verbleib der Äthylgruppe, die von diesem Stoffe abgespalten worden sein muß. Daher wurde der von Roesicke angestellte Versuch nochmals wiederholt mit der Abänderung, daß diesmal p-Toluidin als spaltendes Amin angewandt wurde.

Theoretisch sollte die Reaktion nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C\cdot OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad S \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad S \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5N:C\cdot OC_2H_5 \end{array} + CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2 = \begin{array}{l} C_6H_5N:COC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad NHC_6H_4\cdot CH_3 \end{array} + S + C_6H_5N:C(SH)\cdot OC_2H_5$$

und Schwefel, Phenylsulfurethan, und Phenyl-p-tolyl-ψ aethylharnstoff liefern.

Darstellung des Phenylsulfurethansulfürs.

Während Roesicke zunächst Phenylsulfurethan nach der Vorschrift von A. W. Hofmann[1]) durch zweistündiges Erhitzen von Senföl mit Alkohol in einer Druckflasche auf etwa 120° darstellte, wurde die Erfahrung gemacht, daß durch 12—14stündiges Erhitzen desselben Gemenges auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mit Rückflußkühler einerseits eine weit bessere Ausbeute erzielt und andererseits dem häufigen Platzen der Druckflasche vorgebeugt wurde. Bei der Ausführung wurde jeweils in Portionen von 20 g Phenylsenföl mit etwa 12—15 g Alkohol gearbeitet, und das Erhitzen auf oben angeführte Weise so lange fortgesetzt, bis nach dem Erkalten die rückständige Masse voll-

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 2, 120.

kommen erstarrt war. Das feste Produkt wurde von dem noch überschüssigen Alkohol abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, wonach es den von E. Bamberger[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 68—69° des Phenylsulfurethans zeigt.

Die Oxydation dieses Phenylsulfurethans zu Phenylsulfurethansulfür wurde nun nach Roesike in alkalischer Lösung mit Jod, statt wie Jacobson[2]) angibt mit Ferricyankalium ausgeführt, da Jod ein reineres Oxydationsprodukt liefert.

$$2C_6H_5N{:}C(SH)\cdot OC_2H_5 + 2J = \begin{array}{l} C_6H_5N{:}C\cdot OC_2H_5 \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_5N{:}C\cdot OC_2H_5 \end{array} + 2HJ$$

Zu diesem Zwecke wurde das feingepulverte Material in Portionen von 18—19 g behufs besserer Benetzbarkeit mit Alkohol durchfeuchtet und in 150 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,3 gelöst. Zu dieser Lösung wurde das Dreifache der berechneten Menge einer Jod-Jodkaliumlösung gegeben. Der große Überschuß an Jod ist nötig, weil ein Teil desselben schon durch konzentrierte Natronlauge unwirksam gemacht wird. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde nach einigem Stehen abgesaugt und mit Äther ausgezogen, worin er sich größtenteils löst. Der nach dem Filtrieren und Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es ist das gewünschte Phenylsulfurethansulfür vom Schmelzpunkt 100°, wie ihn auch Jacobson angibt.

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 15, 2164.
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 19, 1076.

Einwirkung von p-Toluidin auf Phenylsulfurethansulfür.

2 Mol. Gew. p-Toluidin und 1 Mol. Gew. Phenylsulfurethansulfür wurden im Schwefelsäurebad etwa 3 Stunden auf 125° gehalten. Im Verlauf der Reaktion färbt sich die anfänglich hellgelbe Lösung immer dunkler, scheidet dann plötzlich nadelförmige Kristalle aus, die an der Wandung des Gefäßes haften und erstarrt schließlich vollkommen.

Das feste Produkt wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei ergab sich:

1. elementarer Schwefel,
2. ein Stoff vom Schmelzpunkt 231°,
3. ein Stoff vom Schmelzpunkt 265°.

Die sehr verschiedene Löslickheit der beiden Stoffe in Alkohol gestattete durch fraktionierte Kristallisation schließlich eine vollkommene Trennung voneinander. Von elementarem Schwefel wurden sie durch Digerieren mit Schwefelkohlenstoff und frisch bereitetem Schwefelammonium vollkommen befreit. Der in Alkohol leichter lösliche Stoff schmilzt bei 231° und kristallisiert aus Alkohol in weißen, seideglänzenden Nadeln. Nach unserer Analyse ist er der Phenyl-p-Tolylharnstoff.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot C : O$$
$$| $$
$$NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \quad .$$

Während die Phenyl-tolylharnstoffe, die sich vom o-und m-Toluidin ableiten, bekannt sind, ist dieser bisher noch nicht dargestellt worden.

I. 0,0812 g Sbst. gaben 0,2223 g CO_2 u. 0,0504 g H_2O
II. 0,1044 „ „ „ 11,85 ccm N bei 20° u. 742 mm

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2O$	
C = 74,4 %	C = 74,66 %
H = 6,2 %	H = 6,9 %
N = 12,4 %	N = 12,6 %
O = 7,0 %	

Der in Alkohol nur schwer lösliche Stoff schmilzt bei 265° und gleicht an Aussehen vollkommen dem andern.

Der Analyse zufolge erkennen wir ihn als Phenyl-p-tolyl-ψ-aethylharnstoff

$$C_6H_5 \cdot N : C \cdot OC_2H_5$$
$$\qquad NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \quad ,$$

welcher gleichfalls als neu anzusprechen ist.

I. 0,0902 g Sbst. gaben 0,2514 g CO_2 u. 0,0614 g H_2O
II. 0,1308 „ „ „ 14,0 ccm N bei 18° u. 721 mm

Berechnet:	Gefunden:
$C_{16}H_{18}N_2O$	
C = 75,6 %	C = 76,0 %
H = 7,1 %	H = 7,4 %
N = 11,02 %	N = 11,6 %
O = 6,3 %	

Das ursprüngliche Filtrat wurde mit verd. Salzsäure versetzt (zur Lösung überschüssigen Toluidins) und durchgeschüttelt. Es scheidet sich neben elementarem Schwefel ein schmieriges Öl ab. Das Ganze wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung abgehoben. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine zähflüssige Masse. Durch Versetzen mit wenig Alkohol und Reiben mit einem Glasstabe gelingt es, daraus winzige Kriställchen abzuscheiden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigen sie den Schmelzpunkt 68° des Phenylthiourethans. Ein Mischschmelzpunkt mit Phenylthiourethan ergab keine Depression. Zum weiteren Beweis dafür, daß wirklich das Urethan vorlag, wurde der erhaltene Stoff mit Jod zu Phenylsulfurethansulfür oxydiert, und dessen Schmelzpunkt 100° nachgewiesen.

Unser Versuch hat also ergeben, daß sich bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Phenylsulfurethansulfür Schwefel, Phenylsulfurethan und Phenyl-p-Tolyl-ψ-äthylharnstoff bilden. Das sind in der Tat die Produkte, welche die oben aufgestellte Gleichung verlangt. Außer den Stoffen, welche die erwähnte Gleichung fordert, wurde aber noch Phenyl-p-Tolylharnstoff aufgefunden.

Hier liegt die Annahme nahe, daß dieser Harnstoff das hydrolytische Produkt des Phenyl-p-Tolyl-ψ-äthylharnstoffs wäre. Indessen, von einer Hydrolyse kann in diesem Falle durchaus nicht die Rede sein, denn die Reaktion vollzieht sich in einem wasserfreien Mittel, nämlich geschmolzenem p-Toluidin.

Eine weitere Annahme, die man machen konnte, war die, daß die Äthylgruppe aus dem ψ-Äthylharnstoff durch Vermittlung von p-Toluidin abgespalten worden sein konnte, und daß wir dann Phenyl-p-tolylharnstoff und Äthyltoluidin erhalten müßten, gemäß der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N : C \cdot OC_2H_5 \quad (\mid NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 =$$

$$C_6H_5NH \cdot C : O \quad (\mid NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) + C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

Demzufolge wurde ein Versuch angestellt und ψ-Äthylharnstoff mit p-Toluidin etwa 2 Stunden bis auf 200° erhitzt. Es erwies sich jedoch, daß hierbei keinerlei Veränderung der Stoffe eingetreten war.

Nachdem sich unsere Annahme somit nicht bestätigt hatte, lag noch die Möglichkeit vor, daß der ψ-Äthylharnstoff bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Äthylen von selbst in Phenyl-p-Tolylharnstoff zerfällt, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot N : C \cdot O \cdot C_2H_5 \quad (\mid NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) = C_6H_5 \cdot NH \cdot C : O \quad (\mid NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) + C_2H_4.$$

Das Äthylen müßte also bei unserem ursprünglichen Versuch bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Phenylsulfurethansulfür als Gas entwichen sein. Um sich davon zu überzeugen, wurde der Versuch wiederholt, und während der 3stündigen Dauer des Erhitzens das entweichende Gas im Kohlensäurestrom über Kalilauge 1 : 1 aufgefangen. Die Menge des aufgefangenen Gases war jedoch so gering, daß es sich hierbei keinesfalls um Äthylen handeln konnte.

Eine Beobachtung, die man bei der Auflösung eines Rohproduktes machte, das das gespaltene Phenylsulfurethansulfür enthalten mußte, wies den Weg zur Lösung dieser Frage. Dieses Rohprodukt löst sich

einigermaßen schwierig erst bei längerem Erwärmen mit Natronlauge auf. Als man die erkaltete alkalische Lösung mit verd. Salzsäure versetzte, um das in Lösung gegangene Phenylsulfurethan wieder auszufällen, entwickelte sich der unverkennbare, widerwärtige Geruch des Äthylmercaptans.

Diese Beobachtung weist darauf hin, daß die Äthylgruppe, welche von dem ψ-Äthylharnstoff abgespalten worden ist, an Schwefel gekettet sein muß. In der Tat läßt sich aber die einzig schwefelhaltige Substanz, welche sich im Reaktionsprodukt findet, nämlich das Phenylsulfurethan, nach den Angaben von Liebermann[1]) ganz leicht am Schwefel äthylieren.

Bei dieser Äthylierung entsteht der Phenyliminomonothiokohlensäurediäthylester.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N : C \cdot OC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad S \cdot C_2H_5 \end{array} .$$

So war es möglich, daß in unserem Reaktionsprodukt Phenylsulfurethan und Phenyl-ψ-äthyl-p-tolylharnstoff einerseits und Phenyliminomonothiokohlensäurediäthylester andererseits umgesetzt hatten.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N : C \cdot OC_2H_5 + C_6H_5 \cdot N : C \cdot OC_2H_5 = \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad SH \qquad\qquad\qquad\qquad NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C_6H_5NH \cdot C : O \qquad\qquad + C_6H_5N : C \cdot OC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \qquad\qquad S \cdot C_2H_5 \end{array}$$

Um dieses wahrscheinlich zu machen, versuchte man, den Thiokohlensäurediäthylester zu isolieren. Dieses ist jedoch leider schwer möglich, denn der

[1]) Ann. d. Chem. 207, 149.

Stoff ist nach den Angaben von Liebermann ölig. Wir erhielten auch ein Öl, aber es ist wegen der geringen Ausbeute nicht möglich, es in analysenreinem Zustande zu bekommen. Dagegen führt Liebermann an, daß die Ester der Thiourethane leicht Mercaptan abspalten. Wenn dieses mit unserem Stoff gelingt, so darf man schließen, daß wirklich der Diäthylester des Phenylsulfurethans vorgelegen hat. Es wurde daher das Öl mit conc. Salzsäure im Einschlußrohr 2 bis 3 Stunden auf 150° erhitzt. Die Menge des gebildeten Mercaptans war zu gering, als daß damit ein Siedepunkt hätte bestimmt werden können. Es gab sich aber durch seinen außerordentlich penetranten Geruch zweifellos als solches zu erkennen. Überdies lieferte es mit Quecksilberchloridlösung einen deutlichen Niederschlag von Quecksilbermercaptid.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylsulfurethansulfür.

Ein Versuch, das Phenylsulfurethansulfür analog dem vorhergehenden mit Phenylhydrazin zu spalten, mißlang. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt lebhafte Stickstoffentwicklung auf, zu der beim Erwärmen auf dem Wasserbade noch Schwefelwasserstoff- und Ammoniakentwicklung hinzukommt. Aus dem Reaktionsprodukt gelingt es, einen Stoff zu isolieren, der als Phenylsulfurethan erkannt wird.

Es hat also keine Spaltung, sondern lediglich eine Reduktion des Sulfürs durch Phenylhydrazin stattgefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1907 im chemischen Universitätslaboratorium (philosophische Abteilung) zu Freiburg i. Br. begonnen und im Wintersemester 1908/09 vollendet.

Herrn Prof. Dr. E. Fromm, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus für die mir jederzeit gern gewährte liebenswürdige Unterstützung. Zugleich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für das mir stets bewiesene Wohlwollen herzlich zu danken.

Freiburg i. Br., im Mai 1909.